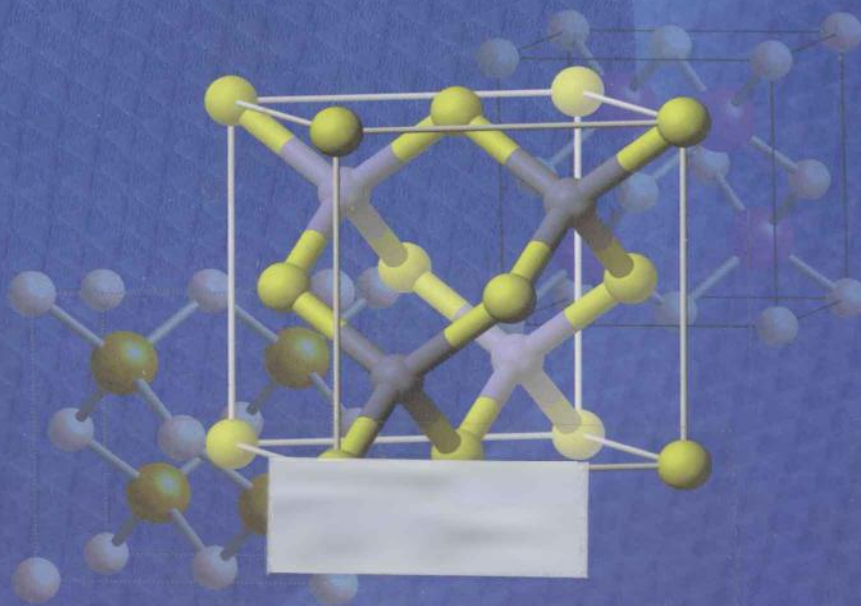



纳米物理 与纳米技术

李立新 著



 河南科学技术出版社

纳米物理与纳米技术

李立新 著

河南科学技术出版社

· 郑州 ·

内 容 提 要

本书主要介绍纳米和亚纳米尺度范围内的物理效应和技术,特别是目前技术处理的最小尺寸,即尺度在0.1nm至100nm范围内的物理学效应,包括量子力学、介观物理学以及尺度为 10^{-15} m的原子核物理学规律。全书共6章,具体内容为绪论、使物体更小的系统学——前量子力学、小的极限是什么、微观世界的量子特性、宏观世界的量子结果,以及自然界和产业中的自组装纳米结构。

本书可作为物理系、材料系本科生和研究生的选修课教材,也可供相关科研人员阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

纳米物理与纳米技术/李立新著. —郑州:河南科学技术出版社,2009.9
ISBN 978-7-5349-4352-2

I. 纳… II. 李… III. 纳米材料-物理学 IV. TB383.3

中国版本图书馆CIP数据核字(2009)第170816号

出版发行:河南科学技术出版社

地址:郑州市经五路66号 邮编:450002

电话:(0371) 65737028 65788613

网址:www.hnstp.cn

策划编辑:徐素军

责任编辑:徐素军

责任校对:王晓红

封面设计:李冉

版式设计:栾亚平

责任印制:张艳芳

印刷:郑州美联印刷有限公司

经销:全国新华书店

幅面尺寸:140mm×202mm 印张:5.375 字数:136千字

版次:2009年9月第1版 2009年9月第1次印刷

定价:16.00元

如发现印、装质量问题,影响阅读,请与出版社联系。

前 言

001 005 009 016 022 028 034 040 046 052

2000年，美国总统克林顿发表了著名的《国家纳米技术战略》的国情咨文，自那时起，“纳米技术”作为我们这个时代的一个标志性称谓流行于世界。从此，关于纳米技术的研究和开发工作迅即成为各个国家的一个紧迫的任务。可以这样说：谁掌握了纳米技术，谁就拥有了世界的未来。

纳米科学和技术是指在纳米尺度（0.1 ~ 100 nm）上研究物质组成体系的运动规律和相互作用，以及在应用中实现特有功能和智能作用的多学科交叉的科学和技术。纳米尺度介于宏观和微观之间，属于介观尺度更接近于微观的部分，是人类非常陌生的领域，有大量的新现象、新规律有待发现，充满了原始创新的机会，是新技术发展的源头。当物质尺度小到0.1 ~ 100 nm时，由于其量子效应、物质的局域性及巨大的表面反界面效应，使物质的很多性能发生质变，呈现出许多既不同于宏观物体，又不同于单个孤立原子的奇异现象。纳米科学和纳米技术的最终目标是直接以原子、分子及物质在纳米尺度上表现出来的新颖物理、化学和生物学特性制造出具有特定功能的产品。

纳米科学和技术是在物理学发展的基础上兴起的，研究纳米科技首先就要了解纳米体系的物理学规律。在本书中，纳米物理是指在纳米和亚纳米尺度上的物理效应，特别是目前可能的技术

处理的最小尺寸上的物理效应。具体是指可应用于从 100 nm 到亚原子尺寸（小于 0.1 nm）的物理学定律，包括 1925 年理论物理学家薛定谔发展的量子力学、新近发展起来的介观物理学，以及在 10^{-15} m 尺度的原子核物理学。从物理学的观点来看，1 nm 尺度需要量子力学的概念，这一概念的引入对理解飞米量级的原子核的行为至关重要。

本书稿起源于作者在河南理工大学为高年级的本科生开设的选修课《纳米物理学》。作者发现纳米技术一词虽然很流行，但很多学生对纳米技术的物理本质并不十分清晰，由此，作者结合目前国际上纳米科学和技术的最新研究进展，特别是纳米物理学在生物学中的功能，如纳米结构、DNA 的自组装过程中的应用等，写成此书。着重阐述当物体的体积逐渐缩小到纳米尺度直至原子尺度时，物理规律、物理思想及物理概念的变化，力图使学生对纳米技术的物理本质有更为清晰的认识，进一步激发学生对纳米技术的兴趣。

本书适用于具有一定的物理学和相关学科知识基础的高年级本科生和研究生及相关科技人员阅读参考。

由于作者水平有限，书中可能存在不足之处，恳请读者朋友给予批评指正。

河南理工大学 李立新
2009 年 7 月

目 录

000 000 000 000 000 000 000 000

第 1 章 绪论	1
1.1 纳米	3
1.1.1 经典尺度下物质的微观特性	4
1.1.2 大块物质中包含的纳米物理学	5
1.2 摩尔定律	6
1.3 江崎量子隧道二极管	8
1.4 多彩的量子点	9
参考文献	10
第 2 章 使物体更小的系统学——前量子力学	11
2.1 系统变小机械振动频率变大	11
2.2 对称分子尺度系统中摩擦力的消失	16
参考文献	18
第 3 章 小的极限是什么	20
3.1 物质的量子本性	20
3.2 纳米电动机和纳米器件的生物学范例	21
3.2.1 线性弹簧电动机	22
3.2.2 轨道上的线性电动机	23
3.2.3 旋转电动机	26
3.2.4 离子通道和生物纳米晶体管	30

3.3	小器件的制作	32
3.3.1	制造小器件的方法	33
3.3.2	看到要制作的小器件的方法	34
3.3.3	器件和外部的连接	36
3.3.4	组装三维微器件	37
3.3.5	使用 DNA 链指导纳米结构的 自组装	40
	参考文献	41
第 4 章	微观世界的量子特性	43
4.1	原子的玻尔模型	43
4.1.1	角动量量子化	44
4.1.2	玻尔模型的扩展	45
4.2	物质的波粒二象性和德布罗意方程	46
4.3	电子的波函数、概率密度、行波和驻波	47
4.3.1	麦克斯韦方程组及波导模型	47
4.3.2	真空中波的传播	49
4.3.3	光和微波的波导模型	50
4.4	电磁场能量密度	52
4.5	海森堡不确定原理	52
4.6	量子态和量子能	54
4.6.1	一维薛定谔方程	55
4.6.2	一维无限深势阱中的粒子	56
4.6.3	势阱台阶处的反射和隧穿	59
4.6.4	势垒的透射概率密度	61
4.6.5	二维和三维的束缚粒子	62
4.6.6	二维带和量子线	65
4.6.7	简谐振荡器	67
4.6.8	球坐标系中的薛定谔方程	69

4.7	氢原子	69
4.7.1	磁矩	74
4.7.2	磁化及磁化系数	75
4.7.3	电子偶素和激发子	76
4.8	费米子和玻色子的填充规则	77
	参考文献	78
第5章	宏观世界的量子结果	79
5.1	化学元素周期表的量子解释	79
5.2	纳米对称性	80
5.2.1	不可分粒子及它们的交换对称性	80
5.2.2	氢分子	83
5.3	纯粹纳米物理力	86
5.3.1	极性力和范德瓦尔斯力	87
5.3.2	Casimir 力	91
5.3.3	氢键	95
5.4	装自由电子的箱子——金属、费米能级、DOS、 维数	96
5.5	电导率、平均自由程、霍尔效应和磁阻	101
5.6	电子能带和带隙的 Kronig - Penney 模型	103
5.7	半导体和绝缘体中的电子能带和电子传输	110
5.8	类氢施主和受主	115
5.8.1	半导体中的载流子浓度和金属 掺杂	117
5.8.2	二极管的电流 - 电压特性和常见的 激光器	122
5.9	铁磁性——磁盘记忆的纳米物理基础	128
5.10	肖特基势垒	133
5.10.1	压电体、铁电体和热电体等先进纳米	

	技术的应用	134
5. 10. 2	一个没有希望看到的高温纳米 环境	139
5. 10. 3	稠密液体中超声产生的气泡 破裂	140
	参考文献	144
第 6 章	自然界和产业中的自组装纳米结构	146
6. 1	碳原子	148
6. 2	甲烷、乙烷和辛烷	148
6. 3	乙烯、苯和乙炔	149
6. 4	巴基球	150
6. 5	碳纳米管	151
6. 6	硅纳米线	154
6. 7	InAs 量子点	155
6. 8	AgBr 纳米晶	157
6. 9	有磁趋向性的菌体内的 Fe_3O_4 磁体和 Fe_3S_4 硫复铁矿内的纳米粒子	158
6. 10	Au 和其他光滑表面上的自组装单分子层	160
	参考文献	162

第 1 章 绪论

所谓技术，就是把科学知识应用于有经济效益的商品和设施的生产。本书是关于在不同的技术形式中可操作机器和设备的尺寸和尺度问题，特别关注有可能存在的最小装置以及可用来精确预测在纳米这一不可见的尺度内物质行为的物理定律，即纳米物理学。纳米尺度内的物理行为可精确地由量子力学的薛定谔方程来描述，即薛定谔方程可以定量地描述原子的结构和特性。因此，从原理上来讲，假如有足够强大的计算能力，由原子构成的化学物质分子甚至生物中的细胞的行为都可以用这一经过考验的公式来精确描述。

正如现代的半导体电子学一样，将设备制造得越来越小有很大的益处。那么，微型化的极限是什么？到底可以把设备制造得多小？因为设备都是由原子构成的，原子的尺寸在 0.1 nm 量级，这样“纳米技术”这一术语就是指人为设计制造的可操作设备的技术，这种设备基本元件的尺寸从十分之一纳米到几千纳米，这样纳米技术和微米技术在微米区间就有一定的重叠。除了在微米尺度上具有复杂操作单元的生物学以外，微电子学是目前最先进的技术。

尽管纳米技术方面的文献可能会涉及纳米尺度的机器，甚至在原子水平进行自我复制的机器，但必须承认这一目标的实现还需要在组装技术方面有突破，到目前为止还没有纳米尺度上的机

器存在，事实上，微米尺度上的机器几乎不存在。最小的机器只是在毫米尺度，比如手表。虽然目前纳米技术更多的是一个概念而不是现实，但是在科研中它得到了很多的资助，在生活中得到了媒体的高度关注。从这一资助和关注中我们可以感受到纳米技术所具有的巨大的潜在应用价值。

微型化技术具有尺度极限的概念由于下面几个原因而令人感兴趣：当尺寸达到原子量级时，相关的物理定律从经典力学转变到纳米物理的量子力学，对经典物理适用的宏观行为特性到介观及原子尺度行为特性的转变，现代物理学虽有大体的理解，但在特定细节方面需要去进一步解决。从经典物理学到纳米物理学的转变意味着一些现存的设备可能被淘汰，从而为新型设备的研制打开一扇大门。

对纳米技术概念的最初兴趣来源于它与生物学的联系^[1]。生命的最小形式，如细菌、细胞和生物活性成分，其尺度都在纳米范围。事实上，也许最终将被证实唯一可行的复杂纳米技术是生物学，无疑目前对分子生物学的理解已经被先驱者和热心者看做纳米技术存在的证据。在分子生物学中，在原子水平的自我复制机器以 DNA 为指导，以 RNA 进行复制，特定的分子由酶来组装，细胞被分子尺度的发动机充满，驱动蛋白就是其中一例。离子通道允许或阻止离子（如钾离子或钙离子）通过脂质壁进入细胞，这似乎是精巧的分子尺度的工程设备，这一卓越的蛋白质分子构造为一个封闭的系统提供了一个敞开的通道。生物传感器，如人眼视网膜中的杆状细胞、圆锥细胞，具有趋磁性细菌中的纳米磁体，其灵敏度都达到量子极限，对这些传感器运作原理的理解无疑需要应用纳米物理。有人可能会说，达尔文的自然进化论中的概率性特性已经掌握了量子纳米物理学的定律，但对量子纳米物理学在自然界分子积木中的作用的理解，可以得到关于人工制造传感器、发动机及其他更多人们期待的在实验和工程技

术中有待进一步发展的许多有益的启示。

传统观点看来不可能的分子尺度机器会成为可能，最乐观的观察家认为，这些不可见的机器能够在生物分子的尺度水平工作。医用纳米机器人也许是可能的，它们可以直接纠正细胞中的缺陷、杀死危险的细胞，如癌细胞。最富想象力的是：先将生物组织融化，然后现场修补损坏的细胞，再将其冷冻保存起来。

本书讨论当物质的尺寸缩小到原子尺度时，对物理概念和思想变化的理解。我们通过对纳米物理学的介绍将极大地提高学生和专业人员的能力，使他们能够在纳米技术的各个领域作出贡献。

1.1 纳米

1 nm 等于 10^{-9} m，大约为最小的原子（如氢和碳）尺寸的 10 倍，1 μm 只比可见光的波长大一些，因此人的肉眼是看不见的，1 mm 相当于一个针头的尺寸，基本上是目前可用的机器的最小尺寸。从毫米到纳米的尺度跨度为 100 万倍，相当于从摩天大厦到目前的最小的机器零件的跨度。从 1 mm 到 1 nm 跨度为 6 个数量级，为制造新的机器留下了巨大的空间，正像著名物理学家 Richard Feynman 所说：“there is plenty of room at the bottom。”如果把 L 当做典型长度，0.1 nm 作为一个原子的长度，2 m 作为人的长度，那么 L 的尺寸范围将是 2×10^{10} ；如果将这一尺寸范围应用于面积，即 $0.1 \text{ nm} \times 0.1 \text{ nm}$ 与 $2 \text{ m} \times 2 \text{ m}$ ，面积 L^2 的尺度范围将是 4×10^{20} 。在 $2 \text{ m} \times 2 \text{ m} \times 2 \text{ m}$ 的体积内将有 8×10^{30} 个 0.1 nm 的原子。我们知道阿伏加德罗常数是 $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ，假如原子是 ^{12}C ，则摩尔质量为 12 g/mol，那么 $2 \text{ m} \times 2 \text{ m} \times 2 \text{ m}$ 体积内所包含的质量为 $15.9 \times 10^4 \text{ kg}$ 。

纳米技术学家所使用的工具要能度量 L 从 1 mm 缩减到 1 nm

时的各种特性量，如果晶体管的尺寸在微米量级，它包含 10^{12} 个原子，而在纳米量级时则包含 1 000 个原子，这么少的原子数目将不能保持其原来的功能。

通常我们会认为尺寸的缩小是在三个维度上同样缩小，然而，尺度可在一个或两个维度上缩小，即缩小为厚度为 a 的二维薄片或截面积为 a^2 的一维管或线。零维通常用来描述在三个维度上都很小的物体，体积为 a^3 。在电子学中，零维物体被称为“量子点”（QD）或“人工原子”（artificial atom），因为它的能量量子态很少而且是分立的，很像原子中的电子态。

我们将会看到，量子点一般有很小的半径 a ，相应的有很小的电容 $C = 4\pi\epsilon\epsilon_0 a$ （这里 $\epsilon\epsilon_0$ 是量子点周围介质的介电常数）。这使得电子充电能 $U = Q^2/2C$ 很大。这里大的能量是指超过室温（300 K）时的热激发能 $k_B T$ ， T 是热力学温度，玻耳兹曼常数 $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ 。在这种情况下，量子点中的电荷量即使要产生一个电子电荷的变化，也需要较大的电能的变化，这就是单电子晶体管的基本思想，量子点的作用很像真空三极管中光栅的作用；但是这里只要有一个电子的电荷变化就可以使器件关闭，要使这样的器件在室温下工作，量子点的尺寸只能是几个纳米。

1.1.1 经典尺度下物质的微观特性

工作器件或机器从 1 mm 缩小到 1 nm，尺度跨越 6 个数量级，在这一尺度范围的大部分，比如前 5 个数量级到 10 nm，经典牛顿力学还可以描述物质行为的变化，这一经典尺度范围如此之大，使得一些重要物理特性（如共振频率）的变化量如此之大，以至于可能出现完全不同的应用。

在很大程度上，当尺度从 1 mm 缩小到 10 nm 时经典物理仍然适用，即最小尺度为每条边 100 个原子或体积内有 10^6 个原子。经典尺度的范围与凝聚态物质基本微观特性的稳定性有关。

凝聚态物质典型的微观特性包括：原子间距、质量密度、体声速 v_s 、杨氏模量 Y 、体积模量 B 、内聚能 U_0 、电阻率 ρ 、热导率 K 、相对磁化系数和电介质极化率 χ_m 和 χ_e 、费米能 E_F 、金属功函数 ϕ 及半导体和绝缘体的带宽 E_g 。直到纳米尺寸仍保持体特性的例子是 CdSe 量子点荧光指示器。

1.1.2 大块物质中包含的纳米物理学

尽管我们把 1 mm ~ 10 nm 的尺度范围描绘成经典尺度，但一些与尺寸相关的异常现象也是很明显的，纳米技术学家必须意识到凝聚态物质的许多体特性需要纳米物理的概念才能很好地解释，这似乎很显然，因为原子本身在结构和行为上就完全是纳米物理学的。除此之外，现代对半导体的基本理解，比如自由电子和自由空穴的能带、禁带和有效质量 m^* 就是基于薛定谔方程应用于周期性结构的纳米物理学。

周期（三维的重复单元 a, b, c ）可以明显地改变电子或空穴在固体中的移动方式，正像电磁波在波导线的通频带没有衰减地传播一样，自由载流子在周期性的固体中没有任何散射地通过。在允带与允带之间有禁带间隙存在，在禁带中不能有运动的载流子，正像在波导线的抑止频带中没有信号传输一样。

上述的经典尺度范围是指周期对电子或空穴运动的影响是没有变化的，实际上，一个每个边有 100 个原子规则排列的纳米晶，虽然只包含 10^6 个原子，但仍然是足够大，其特性可以用固体物理的方法来描述。如果是晶体，一块含有 10^6 个原子的试样的特性，仍然可以看做是块体试样的特性，通过每边含有 100 个原子的理论模拟来推断块体物质的特性已经不太遥远。

对于纳米技术学家来说，一个更具挑战性的问题是去理解和探索在经典尺度范围的底部所发生的物理行为的改变。经典尺度范围的底部就是原子或分子的尺度，在这一尺度内已经证明要用

纳米物理学的概念来代替经典物理的概念。现代物理学——包括描述纳米尺度物质特性的量子力学——已经相当完善，将它们应用于实践只是受到模型和计算能力的限制。当今，模拟计算和近似求解使得纳米物理学越来越便利地应用于几乎所有的问题，许多核心问题，包括理论化学、生物物理、凝聚态物理和半导体器件物理等，已经或足够精确地被解决。

值得提出的是，信息没有固有的尺度，能够存储的信息的密度只受编码元件限制，它可以是算盘上的珠子、硬盘上磁化的区域、CMOS 电容器上的电荷、塑性记录表面上的纳米压痕、某一特定位置上特定原子的有无、电子或者核子自旋的上下等，如果这些编码元件在表面，那么极限密度就是 $(0.1 \text{ nm})^{-2} = 10^{20} \text{ m}^{-2}$ 或 $6.45 \times 10^{16} \text{ in}^{-2}$ ($1 \text{ in} = 2.54 \text{ cm}$)。

这里主要的限制也许是读出元件的物理尺寸，历史上元件就是磁存储单元的螺线管。现在最先进的计算机磁存储硬盘的信息密度为 100 Gb/in^2 。也许用非磁技术，如用 AFM 阵列将信息写在塑性的 PMMA 薄膜上的方法，可以逐渐超过磁技术。

1.2 摩尔定律

计算机芯片是 20 世纪技术领域最杰出的成就之一，它以很小的尺寸和很低的成本大大地扩展了计算的速度，计算机和电子邮件几乎遍布现代社会的每一个角落。计算机技术最具革命性的结果是电子邮件的全球化 and 信息灵通、投资最低、功能强大的搜索引擎的使用，如 Google。

摩尔定律 (Moore's Law)^[2] 概括出在保持相同的功能的情况下使工作元件越来越小的规模经济规律，我们将会看到，尺寸的减小意味着速度的加快。对于古代的算盘，珠子位置代表二进制的数字，信息记录的规模是 1 b/cm^2 。在硅微电子技术中很容

易达到 $1 \mu\text{m}$ 记忆单元尺度，对应于 10^{12} b/cm^2 (1Tb/cm^2)。同样重要的是不断缩小的磁盘记忆单元尺寸和读写磁头尺寸使得便携式计算机硬盘可以达到几百个 Gb。这种由于执行单元尺度的不断缩小产生的性能的不断提高由 Moore 定律概括为：每 1.5 年计算机性能提高 1 倍（图 1.1）。从算盘到奔腾芯片运算速度的巨大提高预示着纳米技术的到来，请注意，到目前为止所有这些仍然在经典尺度范围内，计算机专家确信纳米物理效应到目前为止是可以忽略的。

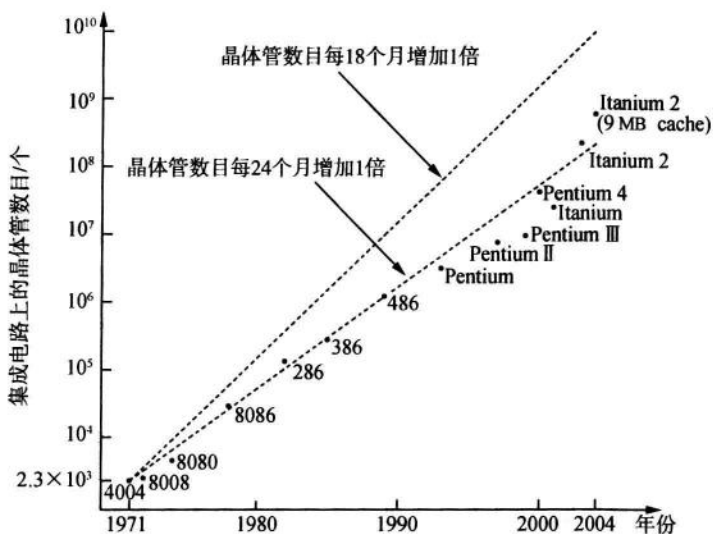


图 1.1 摩尔定律

半导体工业的下一步必然涉及纳米物理的尺度，任何新技术要想行得通，必须以极其低廉的成本达到普遍的可用性。用传统的硅片技术很难获得太赫兹（百亿赫兹）速度、1 Gb 的内存和 1 000 Gb 的硬盘。

按照字面理解，纳米技术代表了这种改进的物理极限，这种

技术的局限也是明显的，因为芯片上的最小连线至少要有 100 个原子宽，Moore 定律概括了半导体工业成功地实现了计算机由于越来越精密和价格的日益降低而达到的速度越来越快的经验：硅芯片上的越来越细小的连线和有源元件使得每个芯片上可以集成大量的晶体管。要解决保持 Moore 定律的发展趋势（逐渐减小线宽和减小晶体管尺寸）和急剧增加的成本之间的矛盾将是一个严峻的挑战，保持 Moore 定律的发展趋势和趋近原子尺度时物理行为的改变带来的挑战将是我们研究的一个重要课题。

1.3 江崎量子隧道二极管

隧穿效应是量子力学的基本效应，不同于一个乒乓球，一个小电子可能穿过势垒。日本物理学家江崎玲于奈（Esaki）率先研究量子力学隧穿半导体电子，并设计了隧道二极管，又称江崎二极管，并因此于 1973 年获诺贝尔物理学奖。他发现当增加载流子浓度使势垒变得很薄时，半导体 PN 结整流二极管的 $I-V$ 曲线变得反常，即是双值的。正向偏压的 $I-V$ 曲线是正常的按指数 $\exp\left(\frac{eV}{kT}\right)$ 上升的曲线，但在从零偏压到 $V=50\text{ mV}$ 左右有一个明显的凸峰，在凸峰和指数增加曲线的起点之间的区域是负斜率，即 $dI/dV < 0$ 。

在半导体的 N 型区和 P 型区之间有平面的耗尽层结，它把含有自由电子的 N 区和含有自由空穴的 P 区分开，耗尽层的宽度是半导体物理中一个非常有用的重要物理量，它的表达式为

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0 V_B (N_D + N_A)}{e (N_D N_A)}} \quad (1.1)$$

这里 $\varepsilon\varepsilon_0$ 是介电常数， e 为电子电荷， V_B 是结两边的能带中能量偏移， N_D 和 N_A 分别为施主杂质和受主杂质的浓度。

由于对极薄耗尽层的电子隧穿产生的负阻效应，这一电特性